Ueber die quantitative Bestimmung des Thalliums.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Praxedis de la Peña
aus Mèxico.

Marburg
Buchdruckerei Bauer
1925.

Berichterstatter: Prof. Dr. Strecker.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. 7. 1925.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556025_0088

Theoretischer Teil.

Wenige Jahre nach der spektralanalytischen Entdeckung des Thalliums, durch W. Crookes[1] im Jahre 1861 und ein Jahr später — unabhängig von Crookes — durch Lamy,[2] wurden schon die Grundlagen für die meisten bis jetzt bekannten analytischen Methoden zur Bestimmung des Thalliums von verschiedenen Forschern angegeben.

Das Thallium zeigt sowohl in seinem physikalischen, als auch in seinem chemischen Verhalten eine große Ähnlichkeit mit dem Blei; andererseits kann man das Thallium mit den Alkalimetallen in Parallele setzen, da es, wie diese, an der Luft ein leicht lösliches Oxyd bildet, und die Lösung dieses Oxydes stark alkalischen Charakter zeigt und schließlich steht das Thallium, wegen seiner schwer löslichen Halogenide, dem Silber nahe. Nach seinem Atomgewicht und seiner Fähigkeit ein dreiwertiges Jon zu bilden, hat es in der dritten Gruppe des Periodischen Systems (Al-Gruppe) Platz gefunden.

Für die Bestimmung des Thalliums stehen heute eine große Anzahl von Methoden zur Verfügung, über deren Brauchbarkeit und Genauigkeit die Ansichten der Analytiker stark auseinandergehen.

In der vorliegenden Arbeit sollten deshalb die verschiedenen Bestimmungsverfahren kritisch nachgeprüft und wenn möglich verbessert werden. Außerdem sollte versucht werden, neue Verfahren zur raschen und sicheren Bestimmung des Thalliums sowie zu seiner Trennung von anderen Elementen auszuarbeiten.

1) Philosoph. Magazine (4) XXI, 301; Chem. news III, 194 (30. März 1861); A (1862) 124, 203.

2) Compt. rend. LIV (1862), 1255; A (1862) 124, 215.

Volumetrische Methoden.

1. Jodometrische Methoden.

R. Nietzki[1] gibt eine im Prinzip sehr einfache Methode an. Sie beruht auf der Fällungstitration des Thalliums mit einer Jodkalium-Lösung von bekanntem Gehalt.

Die Methode ist in dieser Form unbrauchbar; denn abgesehen von der, wenn auch kleinen Löslichkeit des Thalliumjodürs, leidet sie auch noch an der Ungenauigkeit, die sich öfters bei direkten Fällungstitrationen zeigt, daß es nämlich recht schwer ist, das Ende der Titration scharf zu erkennen. Dieser Mißstand ließ sich aber beseitigen, wenn man das Thallium mit einem Überschuß von Jodkalium-Lösung von bekannter Konzentration als Thalliumjodür fällte und im Filtrat den Jodkalium-Überschuß nach der Methode von R. Fresenius[2] bestimmte.

Die Jodidbestimmung von Fresenius beruht bekanntlich darauf, daß man in dem löslichen Jodid das Jod mit salpetriger Säure in Freiheit setzt; das freie Jod wird mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen, in dem das Jod mit Natriumthiosulfatlösung titriert wird.

Zweckmäßiger als der Schwefelkohlenstoff erwies sich das Xylol als Lösungsmittel für das in Freiheit gesetzte Jod, und in dieser modifizierten Form gab die Methode Resultate, die selten um mehr als 0,4 % von dem theoretischen Wert abwichen.

Auf ganz anderem Prinzip beruht die Bestimmungsmethode von W. Feit,[3] die von der Reaktion der Thallisalze gegen Jodkaliumlösung ausgeht, im Sinne der Gleichung:

$$Tl_2(SO_4)_3 + 6\ KJ = 2\ TlJ + 3\ K_2SO_4 + 4\ J$$

Dieses ausgeschiedene Jod wird durch überschüssige arsenige Säure oder Natriumthiosulfat in Jodwasserstoff übergeführt, und der Überschuß des angewandten Reagenses wird schließlich wieder mit Jod-Lösung zurücktitriert.

1) Arch. Pharm. (2), 4 (1871) 385; Z. anal. Chem. 16 (1877) 472 J. B. 1877, 1069.

2) Einleitung zur quantitativen chem. Analyse, VI. Aufl. 1, 482.

3) Z. anal. Chem. 28 (1899) 314; J. B. 1889, 2411.

Liegen Thallosalze vor, was meistens der Fall ist, so werden sie mittels Brom in Thalliumoxydsalze verwandelt und das überschüssige Brom wird durch Kochen verjagt.

Die Werte, die nach dieser Methode erhalten werden, liegen meist unter den berechneten.

Der Fehler tritt nach Ansicht von Marschall[1] wahrscheinlich dadurch ein, daß beim Kochen der Lösung, die das Thalliumbromid enthält, Brom verloren geht und das Thallium sich wieder reduziert, sodaß bei der Umsetzung mit Jodkalium zu wenig Jod freigemacht und daher zu wenig Thallium gefunden wird.

Dieser Fehler mußte sich dadurch beseitigen lassen, daß man zur Oxydation der Thalliumoxydulsalze zu Thalliumoxydsalzen genau die zur Oxydation erforderliche Brommenge anwandte; wodurch das Kochen der Lösung überflüssig wurde.

Die Analysenzahlen, die so erhalten wurden, beweisen die Richtigkeit dieser Überlegungen und zeigen, daß die Methode in dieser abgeänderten Form durchaus brauchbar ist.

Auch durch Kochen mit einer Lösung von Kaliumbromat lassen sich Thalliosalze oxydieren. So konnte K. Marschall[2] Thallosalze durch Kochen mit gemessenen Mengen Kaliumbromat oder Natriumbromat oxydieren, wobei das Bromat im Sinne der Gleichung:

$$3\,Tl\,Cl + NaBrO_3 + 6\,HCl = 3\,Tl\,Cl_3 + NaBr + 3\,H_2O$$

wirkt, und den Überschuß des Oxydationsmittels durch Einleiten in Jodkalium-Lösung ermitteln. Ein Nachteil der Methode liegt darin, daß für die Destillation ein Apparat erforderlich ist, der ausschließlich Schliffverbindungen hat.

---

1) J. soc. chem. Ind. 19 (1900) 994; C. B. 1901, 1, 134; J. B. 1900, 380.

2) J. soc. chem. Ind (1900) 19, 994; C. B. (1901) 134.

2. Oxydimetrische Methoden.

Mit Kaliumpermanganat.

Nach Ed. Willm[1] läßt sich das Thallium, in ähnlicher Art wie das Eisen, mit Kaliumpermanganat-Lösung maßanalytisch bestimmen, wenn es als Chlorür neben freier Salzsäure vorhanden ist. Nach Neumann[2] haften dieser Methode aber zwei Mängel an; „erstens wird mehr Permanganat verbraucht als dem Thallium entspricht, zweitens tritt gegen Ende der Titration, ähnlich wie bei der maßanalytischen Bestimmung des Eisens in salzsaurer Lösung, eine Braunfärbung auf, welche das Erkennen der Endreaktion wesentlich erschwert." K. Marschall[3] erklärt diese Erscheinung durch die Annahme, daß bei dieser Methode die Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Salzsäure störend wirke, während Hawley[4] angibt, daß die Willm'sche Methode sehr genau ist, wenn die Titrationen immer genau in der gleichen Weise ausgeführt werden.

Wir fanden, daß die Willm'sche Methode nur dann gute Resultate liefert, wenn man erstens, so wie Hawley es empfiehlt,[5] die Kaliumpermanganat-Lösung auf Thallosulfat einstellt, und zweitens, wenn die Titration des Thalliums in der Kälte oder bei nicht zu hoher Temperatur ausgeführt wird. Wenn man bei hoher Temperatur arbeitet, entwickelt sich nämlich Chlor, außerdem bildet sich ein brauner Niederschlag, der die Titration unmöglich macht.

Mit Bromwasser.

Nach K. Sponholz[6] läßt sich ein Thalliumoxydulsalz in saurer Lösung durch Bromwasser in das entsprechende Thalliumoxydsalz überführen; da das Ende der Oxydation

1) Bull. soc. chim. 5 (1863) 152; Z. anal. Chem. 2 (1863) 370; C. B. 1864, 405.

2) A. (1888) 353.

3) J. soc. chem. Ind. 19 (1900) 994; C. B. 1901, 1, 134.

4) J. am. chem. soc. 29 (1907) 300; C. B. 1907, 1, 1754.

5) „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „

6) Z. anal. Chem. 31 (1892) 519.

durch ein Gelbwerden der Lösung zu erkennen ist, so kann man mit Hilfe dieser Reaktion des Thallium direkt titrieren.

Diese Methode hat — abgesehen von der unangenehmen Handhabung des Broms — mehrere Nachteile: erstens, verdunstet das Brom aus der Lösung, sodaß sich der Titer schon nach sehr kurzer Zeit ändert, und zweitens, ist auch hier der Endpunkt der Titration nicht sicher zu erkennen, sodaß man nur mit einiger Übung gute Resultate mit dieser Methode erhalten kann.

Wenn der Endpunkt bei der Titration der Thalliumlösung mit Bromwasser gerade erreicht und das Thallosalz in Thallisalz übergeführt ist, kann die Titration in der früher beschriebenen Weise nach der von Feit angegebenen Methode jodometrisch kontrolliert werden.

Mit Ferricyankalium.

Browning und Palmer[1] haben eine Methode für die Bestimmung von Cer ausgearbeitet,[2] die auf der Oxydation mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung und Titration des entstandenen Ferrocyanids in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat beruht. Dieselbe Methode verwandten Browning und Palmer auch zur Bestimmung von Thallium.

Die Beobachtung des Endpunktes bei der Titration des durch die Reaktion entstehenden Ferrocyanids mit Kaliumpermanganat erfordert ziemlich viel Übung, da der Übergang von gelbgrünlich zu gelb-rötlich allmählich vor sich geht. Die Methode ist sonst ganz brauchbar.

Mit Kaliumbichromat.

Da Thallosalze mit Chromationen ein schwer lösliches Chromat geben, so haben Browning und Hutchins[3] versucht, das Thallium mit einer gemessenen Bichromatmenge

1) Am. J. sc. (sill) (4) 77 (1909) 379; Z. anorg. Chem. 62 (1919) 218; C. B. 1909, 1943; J. B. 1909, 705.

2) Z. anorg. Chem. 59, 71.

3) Z. anorg. Chem. 22 (1900) 380; Z. anal. Chem. 40 (1901) 40.

zu fällen, und die im Filtrat von Thallochromat vorhandene überschüssige Chromatmenge zu titrieren. Wenngleich die beiden Autoren ihrer Methode keine allzu hohe Genauigkeit zusprechen, mit Hinblick auf das hohe Atomgewicht des Thalliums gegenüber dem Molekulargewicht der Chromsäure, so glauben sie doch, daß sie Werte liefert, die mit den auf gewichtsanalytischem Wege erhaltenen einigermaßen gleichwertig sind.

Rupp und Zimmer[1] beanstanden als Fehlerquelle bei dieser Titration, die nicht unbedeutende Wasserlöslichkeit des Tallochromats, von dem sich 0,03 Teile in 100 Teilen Wasser bei 60° lösen.

Um diesen Fehler zu verringern, verfahren sie in derselben Weise wie bei den Wismutchromatbestimmungen[2]; d. h. sie bringen das Chromatfällungsgemisch auf ein bekanntes Volum und titrieren in einem aliquoten Filtratteil den Überschuß von Chromat jodometrisch zurück, sodaß das Auswaschen des Niederschlags, wobei die Gefahr der Auflösung am größten ist, vermieden wird.

In der Tat, erhielten wir bei dieser Arbeitsweise bessere Resultate, als bei dem von Browning und Hutchins angegebenen Verfahren.

Die Cobaltinitritmethode.

A. Gravimetrische Bestimmung.

Bei der Beschreibung der salpetrigsauren Doppelsalze des Cäsiums und des Rubidiums mit Cobaltinitrit erwähnt Th. Rosenblatt[3], daß auch das Thallium mit Colbaltinitrit einen zinnoberroten, kristallinischen Niederschlag ergibt; später berichtet Jörgensen[4] über diesen roten Niederschlag.

1) Z. anorg. Chem. 33 (1902) 156; C. B. 1903, I, 199; J. B. 1902, 547.

2) Rupp und Zimmer, Z. anorg. Chem. 32, 362.

3) B. (1886) 19, II, 253.

4) Z. anal. Chem. 1894, 5, 146.

Beide Autoren bringen aber keine weiteren analytischen Angaben.

Mary Cunningham und P. M. Perkin [1] analysierten später die Verbindung, die beim Mischen von Thalliumcarbonat und Natriumkobaltinitritlösung entsteht, u. fanden, daß dieser Körper der Formel $Tl_3Co(NO_2)_6$ entspricht. S. Tanatar und S. Petrow[2] beschreiben die Entstehung dieses roten Tl-Co-Niederschlages, beim Zusammenbringen von Kobaltinatriumnitrit mit Thalliumsalzen, und empfehlen das Natriumkobalt-Salz als ein neues Reagens auf Thallium. Nach denselben Verfassern hat die entstehende Thalliumverbindung eine Löslichkeit in Wasser von 1 : 10 000. Sie geben ihr die Formel $Tl_3Co(NO_2)_6$.

W. Strecker und G-Junco suchten (in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit 1924), geeignete Bedingungen für die quantitative Bestimmung des Thalliums mit diesem Co-Reagens aufzufinden. Sie nahmen gleichfalls die Formel $Tl_3Co(NO_2)_6$ als die wahrscheinlichste für die entstehende Verbindung an. Die Löslichkeit dieser Verbindung wurde von ihnen bei 18° zu 46×10^{-4} angegeben.

Zahlreiche Forscher, die sich mit dem Studium der aus dem Kobaltnitrit und den Alkalimetallen entstehenden Complexsalzen befaßt haben, um diese schwer löslichen Verbindungen zur Bestimmung dieser Metalle zu benutzen[3], gelangten zu dem Resultat, daß die Zusammensetzung der Verbindungen, die beim Zusammenbringen von Kobalt-Reagens mit Alkalisalzen entstehen, mit den Fällungsbedingungen wechselt; sodaß diese Verbindungen sich nur zur Abscheidung von Kalium, Cäsium oder Rubidium eignen.

Ob auch beim Thallium neben dem einheitlich zusammengesetzten $Tl_3Co(NO_2)_6$, alkalihaltige Verbindungen mit wechselnden Mengen Kristallwassers sich bilden könnten,

1) Chem. soc. 1909, 95, 1569.

2) J. russ. phys. chem. Ges. 42 (1910) 94; C. B. 1910, 1291; J. B. 1910, 755.

3) Vgl. W. Strecker und Jungck, Z. anal. Chem. 63 (1923) 161 und die großen Literaturangaben, die in dieser Arbeit angegeben sind.

war fraglich. Für die Fällung des Thalliums wurde das Cobaltreagens genau in der für die Kaliumfällung vorgeschriebenen Form verwendet, und die ersten Fällungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt. So entstand ein orange-roter, sehr fein verteilter Niederschlag, dessen Menge aber nicht der angewandten Menge Thallium entsprach, wenn man der Berechnung die Formel $Tl_3Co(NO_2)_6$ zu Grunde legte. Da eine qualitative Probe auf die Anwesenheit von Natrium deutete, wurde versucht die Menge dieses Elementes quantitativ zu bestimmen, und es zeigte sich, daß die Verbindung 2,88% Natrium enthielt. Berechnet man den Gehalt an Natrium für die Formel $Tl_2NaCo(NO_2)_6$ so ergibt sich dafür der Wert von 3%, und wenn diese Formel zur Berechnung des Thalliumgehaltes herangezogen wird, so kommt man zu Resultaten, die mit der angewandten Thalliummenge gut übereinstimmen. Der Niederschlag hat also die analoge Zusammensetzung wie das bei der Fällung des Kaliums hauptsächlich entstehende Produkt; er ist aber im Gegensatz zu diesem, einheitlich und enthält kein Wasser.

Fällt man das Thallium bei einer Temperatur von 80°, so hat der schön ziegelrot gefärbte Niederschlag grobkörnige Struktur, läßt sich gut filtrieren und haftet nicht an der Gefäßwand fest. Da hier die Abscheidung nicht nur quantitativ war, sondern der Niederschlag auch eine konstante Zusammensetzung hatte, so war es möglich, ihn auch direkt zu wägen, und es wurden auf diesem Wege brauchbare Resultate erhalten.

Die Einheitlichkeit des Niederschlages ist aber abhängig von der Zusammensetzung des zur Fällung benutzten Reagenses. Wird nicht mit der nach der Vorschrift von Garola und Braun zusammengesetzten Lösung, sondern mit einer Lösung von reinem $Na_3Co(NO_2)_6$ gefällt, so hat der Niederschlag keine konstante Zusammensetzung, sondern gleicht völlig dem bei Kalium entstehenden Präparat.

B. Volumetrische Bestimmung.

Die Feststellung der konstanten Zusammensetzung des Thalliumniederschlages, veranlaßte weiter eine Reihe von Versuchen, um den NO_2-Gehalt titrimetrisch zu ermitteln und daraus den Thalliumgehalt zu errechnen, in ähnlicher Weise, wie das von verschiedenen Seiten für die Kaliumbestimmung vorgeschlagen worden ist.[1]

Zur Erreichung dieses Zieles waren zwei Wege möglich:

1. In dem Niederschlag von $NaTl_2Co(NO_2)_6$ konnte man das Cobalt mit Natronlauge als Cobaltihydroxyd fällen:

$$5\,NaTl_2Co(NO_2)_6 + 15\,NaOH = 5\,Co(OH)_3 + 20\,NaNO_2 + 10\,TlNO_2$$

und als solches abfiltrieren. Danach mußten sich das dem Thallium entsprechende Nitrit in dem Filtrat durch eine zehntelnormale Permanganat-Lösung titrieren lassen. Die Reaktion verläuft im Sinne der Gleichung:

$$10\,TlNO_2 + 20\,NaNO_2 + 16\,KMnO_4 + 39\,H_2SO_4 = 16\,MnSO_4 + 8\,K_2SO_4 + 20\,NaNO_3 + 5\,Tl_2(SO_4)_3 + 10\,HNO_3 + 34\,H_2O.$$

Allein diese Reaktion geht — besonders gegen das Ende der Titration — sehr langsam vor sich; deshalb ist der Endpunkt schwer festzustellen.

2. Der gefällte und abfiltrierte Kobalt-Thallium-Niederschlag wird, ohne daß man vorher eine Zersetzung herbeiführt und dann das Cobalt entfernt, mit einer abgemessenen Menge Permanganat-Lösung und dann mit Schwefelsäure versetzt. Darauf wird eine abgemessene und überschüssige N/10 Oxalsäure-Lösung hinzugegeben und der Oxalsäureüberschuß schließlich mit N/10 Permanganat-Lösung zurücktitriert.

Auch in diesem Falle erfolgt gegen Ende der Titration, die Reaktion sehr langsam. Es scheiden sich dabei Mangan-

---

1) Adie und Wood, J. chem. soc. 77 (1900) 1076; C. B. 1900, I, 572; J. B. 1900, 375; Druschel, Z. anorg. Chem. 56 (1908) 223; Z. anal. Chem. 48 (1909) 53; C. B. 1908, I, 1328.

Oxyde aus, die schwer in Lösung gehen, sodaß es unmöglich ist, beim Titrien mit Kaliumpermanganat-Lösung, den Endpunkt scharf zu erkennen.

Gasvolumetrisches Verfahren.

Aus einer mit Ammoniumoxalatlösung versetzten Thalliumsalzlösung scheidet der elektrische Strom Thallium quantitativ ab, und Neumann[1] hat daher versucht, eine elektrolytische Bestimmung des Thalliums durchzuführen. Da ihm aber das Metall selbst als Wägunsgform nicht geeignet schien, wegen der Gefahr einer Veränderung des Niederschlages an der Luft, hat er das abgeschiedene Thallium, ohne es mit der Luft in Berührung zu bringen, mit Salzsäure gelöst und den dabei entstehenden Wasserstoff gemessen.

Da die elektrolytische Abscheidung des Thalliums gewisse apparative Schwierigkeiten mit sich bringt, so haben wir versucht, das Metall rein chemisch, also nicht durch Anwendung des elektrischen Stromes, niederzuschlagen und dann nach demselben angegebenen Prinzip, das Thallium gasvolumetrisch zu bestimmen. Versuche zur Abscheidung des metallischen Thalliums aus der Lösung seiner Salze sind früher schon unternommen worden. Bereits Crookes[2] schied das Thallium aus seinen neutralen Lösungen durch metallisches Zink ab; Lamy zeigt,[3] daß das Thallium durch metallisches Zink, nicht aber durch Zinn oder Eisen, abgeschieden wird; Fr. Faktor[4] scheidet aus den Thalliumsalzen mit Magnesium graues Metall aus; A. Strecker[5] zeigt, daß aus alkalischen Lösungen die Thalliumsalze durch manche organische Substanzen leicht reduziert werden, so kann in alkalischen Lösungen das Thallium als schwammiges Metall

1) B. 21 (1888) 356; J. B. 1905, 2376.
2) A. 124 (1862) 206.
3) A. 124 (1862) 215.
4) C. B. 1905, I, 1305.
5) A. 135 (1865) 208.

durch Trauben- oder Milchzucker, sowie durch Zinnchlorür beim Kochen, allerdings nicht vollständig, abgeschieden werden.

Für den Zweck einer quantitativen Bestimmung schien von den genannten Reduktionsmitteln, das Magnesium das geeignetste zu sein. Es bewirkte in verhältnismäßig kurzer Zeit eine völlige Abscheidung des Thalliums, sodaß in den Filtraten auch keine Spur Thallium mehr nachweisbar war. Dann aber bestand bei diesem Metall die Möglichkeit, einen Überschuß leicht zu beseitigen, ohne daß das abgeschiedene Thalliummetall in Mitleidenschaft gezogen wurde. Von den Lösungsmitteln, die für das Magnesiummetall in Betracht kamen, wurden systematisch Essigsäure, Magnesiumchlorid, Ammoncarbonat, Alkalibicarbonate, Ammonoxalat und Ammoniumchlorid durchgeprüft.

Als das beste Lösungsmittel erwies sich das Ammoniumchlorid, das das Magnesium schnell löst, ohne das Thallium anzugreifen, sodaß durch kurzes Erwärmen mit Ammoniumchloridlösung das überschüssige Magnesium völlig aus dem Thalliumniederschlag herausgelöst werden kann. Dabei ist nur zu beachten, daß das feuchte Thallium sich an der Luft sehr leicht oxydiert und daß schon die im Wasser gelöste Luft zur Oxydation genügt. Ausgekochtes Wasser verändert dagegen, selbst bei Siedetemperatur, das Metall nicht im geringsten. Die Lösung des überschüssigen Magnesium mittels Ammoniumchlorid wurde daher am besten in einem Kölbchen, welches mit einem Bunsenschen Ventil versehen war, ausgeführt. So bleibt das Thallium vollkommen unangegriffen; denn nach der vollständigen Lösung des Magnesiums, war in der über dem Thallium stehenden wässerigen Flüssigkeit, weder mit Schwefelammonium noch mit Jodkalium, Thallium nachweisbar. Wurde die Lösung, ohne ein solches Ventil, ausgeführt, so fand eine merkliche Lösung von Thallium statt. Ließ man, nach völliger Lösung des Magnesiums Mineralsäure auf das abgeschiedene Thallium einwirken, so löste es sich auf unter Entwicklung von Wasserstoff, der in geeigneter Weise in ein Azotometer übergeführt und gemessen werden konnte.

Da das Thallium, sowohl aus den Thallo- wie aus den Thallisalzen, in gleicher Weise durch Magnesium abgeschieden wird, so ist diese Arbeitsweise für alle Thalliumsalze brauchbar.

Gravimetrische Bestimmung des Thalliums als Metall im Wasserstoffstrom.

Da das Thallium sich leicht oxydiert, hat man bis jetzt vermieden, es in metallischem Zustand zu wägen.[1] Neumann[2] hat deshalb versucht, das Thallium zusammen mit Qecksilber, Eisen oder Nickel abzuscheiden, um auf diese Weise wägbare Legierungen zu bekommen. Da aber die so hergestellten Legierungen nicht sehr beständig gegen die Luft waren, so hat er später den Versuch gemacht, erst das Thallium auszuscheiden, und dieses dann mit einer schützenden Decke von Quecksilber, Kupfer, Eisen oder Nickel elektrolytisch zu überziehen. Er kam aber auch auf diesem Wege nicht zum Ziele, da diese Metalle nicht fest auf dem Thallium hafteten.

Wir beobachteten, daß das Thallium nur in feuchtem Zustand sich besonders leicht oxydiert; vollständig trockenes Thallium dagegen ist gegen die Berührung mit der Luft wesentlich beständiger, so daß man es wägen kann, ohne während dieser Zeit eine merkliche Oxydation befürchten zu müssen. Ebenso läßt sich, was bis jetzt augenscheinlich noch nicht versucht worden ist, eine oberflächliche Oxydation des Metalls leicht rückgängig machen, wenn man das abgeschiedene Metall im Wasserstoffstrom mäßig erhitzt. Man erhält es durch diese Behandlung völlig frei von Oxyd, in einer gut wägbaren Form.

Das Metall konnte daher, wie bei der geschilderten gasvolumetrischen Bestimmung, aus seinen Lösungen durch Magnesiumspäne abgeschieden werden. Dann löste man,

1) Vgl. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse 5. Aufl. S. 196.
2) B. (1888) 21, 356; A. (1888) 244, 354.

unter Luftabschluß das überschüssige Magnesium mit Chlorammoniumlösung auf, trocknete das zurückgebliebene Thallium nach dem Auswaschen in einem Wasserstoffstrom und brachte es zur Wägung,

Die mit dieser Methode erhaltenen Resultate sind recht gut.

Gravimetrische Bestimmung des Thalliums als Metall, mit Hilfe der Wood-Legierung.

Wie wir schon in dem vorhergehenden Abschnitt bemerkten, hat Neumann sich bemüht, das Thallium mit verschiedenen Metallen elektrolytisch zu legieren, um es in wägbare Form zu bringen, ohne aber den gewünschten Erfolg zu erzielen. Auch beim Blei hat man verschiedentlich versucht, es in metallischer Form abzuscheiden und zu wägen[1], aber die Versuche scheiterten daran, daß der durch Zink abgeschiedene Metallschwamm sich an der Luft oxydierte und dadurch die direkte Wägung vereitelte. Mohr[2] hat deshalb versucht, diesen Bleischwamm mit Quecksilber zu amalgamieren, um ihn so in wägbare Form zu bringen; dagegen gelang es Rößler[3], das abgeschiedene Blei mit Wood'schem Metall zusammen zu schmelzen und so eine Legierung zu erhalten, die direkt gewogen werden konnte.

Da das Thalliummetall dem Blei sehr ähnlich ist, so lag es nahe zu versuchen, ob es möglich sei, mit geschmolzener Wood'scher Legierung das abgeschiedene Thallium aufzunehmen und es nach dem Erstarren aus der Gewichtszunahme der Legierung zu bestimmen.

1) Störer, chem. news. 1870, 137; Z. anal. Chem. 9, 514; Stolba, J. prakt. Chem. 101, 150; Z. analy. Chem. 7, 102; v. Schulz und Law, Berg u. Hüttenm. Ztg. 1892, 473; Lunge Berl. Chem. Techn. Untersg. Methoden, 7. Aufl. II, 386.

2) Z. analy. Chem. 12, 142.

3) Z. analy. Chem. 24, 1, 1885; Lunge Berl. Chem. Techn. Untersgs. — Methoden. 7. Aufl. II. 386.

Tatsächlich stellte sich heraus, daß das Thallium in der schwammigen Form, in der es durch Magnesium abgeschieden wird, sich sehr leicht in geschmolzenem Woodmetall auflöst und daß es damit eine durchaus luftbeständige Legierung bildet, die sehr bequem gewogen werden kann.

Bei der Herstellung der Legierung aus Wood-Metall und Thalliumschwamm muß nur darauf geachtet werden, daß der Regulus glatt und homogen ausfällt, da sonst das Gewicht vielleicht infolge von Wassereinschluß, zu hoch ausfällt. Dieses Ziel läßt sich aber leicht erreichen, wenn man, genau so wie Rößler beim Blei vorschreibt, die Legierung, solange sie noch flüssig ist, gut durchschüttelt, und durch rasches Abkühlen ein Erstarren in kristallinischer Form verhindert.

Trennung des Thalliums von anderen Metallen mit Hilfe des metallischen Magnesiums.

Theoretisch könnte man das Thallium, mit Hilfe des metallischen Magnesiums, von zwei Metallreihen trennen:

I. Von den Metallen, die in der Spannungsreihe der Elemente vor dem Magnesium stehen. Diese Metalle würden durch Magnesium nicht abgeschieden werden, während das Thallium quantitativ gefällt würde.

II. Von den Metallen, die in der Spannungsreihe nach dem Magnesium stehen und in verdünnten Säuren unlöslich sind. Diese Metalle würden durch Magnesium zusammen mit Thallium abgeschieden werden; das Thallium in dem abgeschiedenen Metallgemisch ginge durch verdünnte Säuren in Lösung, das begleitende Metall aber bliebe als solches zurück. Von diesen theoretischen Möglichkeiten läßt sich aber nur ein kleiner Teil in der Praxis verwerten.

Die Trennung des Thalliums durch Magnesium von den Alkali- und Erdalkalimetallen ist nur bei sehr kleinen Quantitäten derselben durchführbar. Bei größeren Mengen

dieser Metalle bildet sich, beim Erhitzen mit Magnesium, reichlich Magnesiumhydroxyd, das die Oberfläche des Magnesiums überzieht, sodaß seine weitere Einwirkung verhindert wird und deshalb das Thallium nicht vollständig abgeschieden werden kann. Bei Zugabe von Ammonsulfat wird zwar die Bildung des Magnesiumhydroxydes verhindert, dieses Salz löst aber auch das Magnesium schnell auf.

Bei den Schwermetallen läßt sich die Trennung des Thalliums durch Behandlung des mit Magnesium abgeschiedenen Metallgemisches mit Säure nur bei den Edelmetallen verwirklichen, da die anderen, selbst wenn sie auch für sich allein von verdünnter Säure nicht angegriffen werden, mit dem Thallium zusammen mehr oder weniger gelöst werden.

Trennung des Thalliums von Silber und Gold.

Die Trennung des Thalliums von Silber durch Fällung des letzteren in saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff ist nicht ganz einwandfrei, denn das niedergeschlagene Schwefelsilber enthält immer kleine Quantitäten von Thallium. Eine andere Methode beruht darauf, daß Thalliumsalze mit Königswasser in wasserlösliches Thallichlorid übergehen, während Silber als Chlorsilber abgeschieden wird. Wie Spencer und Le Pla[1] berichten, ist diese Methode sehr zeitraubend, da Thallium-Sesquichlorid, $Tl\,Cl_3 . 3\,Tl\,Cl$, entsteht, das in Wasser schwer löslich ist. Spencer und Le Pla geben eine Modifikation der Methode an, bei der ein rascher Chlorstrom in die Lösung der beiden Metallsalze geschickt wird, wobei das Thallium als Thallichlorid in Lösung geht, während das Silber als unlösliches Silberchlorid gefällt wird. Nach der Filtration wird das Filtrat mit Schwefeldioxyd behandelt und dann das Thallium als Jodür bestimmt; der Chlorsilberniederschlag wird in der gewohnten Weise getrocknet und gewogen. Wenn die beiden Metalle als Jodide vorkommen, werden sie durch Behandlung mit Zink in

1) J. chem. soc. 93 (1908) 858; Z. anal. Chem. 48 (1909) 115.

metallischem Zustand abgeschieden; von dem Metallgemisch löst verdünnte Schwefelsäure nur das Thallium auf. Wie Spencer und Le Pla mitteilen, ist diese Methode gut, aber auch sehr zeitraubend. Die Abscheidung der Metalle kann nämlich nur bei direktem Kontakt des gelösten Anteils der Jodide mit Zink vor sich gehen; das Thallium-, bezw. das Silberjodid, ist aber im Wasser recht wenig löslich; der Prozeß wird also sehr langsam erfolgen müssen.

Dagegen gelang es uns, wie zu erwarten war, das Thallium vom Silber, mit Hilfe des Magnesiums, schnell und leicht zu trennen. Silber, sowie Thallium, werden aus ihren Lösungen durch Magnesium quantitativ gefällt; verdünnte Schwefelsäure löst, unter Wasserstoffentwicklung nur das Thallium, während das Silber unangegriffen zurückbleibt.

In ähnlicher Weise kann das Thallium auch von Gold getrennt werden; Magnesium scheidet beide Metalle aus ihren Lösungen ab, aber nur das Thallium geht mit Schwefelsäure in Lösung, ohne daß das Gold angegriffen wird.

Experimenteller Teil.

Volumetrische Methoden.

1. Jodometrische Methoden.

Methode von Nietzki.

Zu der in einem Erlenmeyerkolben befindlichen Thalliumlösung ließ man solange titrierte Jodkaliumlösung zufließen, als noch ein Niederschlag entstand. Der Endpunkt war hier sehr schwer zu beobachten, denn manche Proben, die nach dem Absetzen des Niederschlages bei Zusatz eines Tropfens Jodkaliumlösung scheinbar keine weitere Fällung mehr gaben, zeigten nach dem Absetzen des Niederschlages bei mehrmaliger Prüfung mit Jodkaliumlösung noch eine gebliche Trübung. Daher waren die Resultate, trotz der kleinen Löslichkeit des Thalliumjodürs, zu niedrig.

Bessere Ergebnisse erzielten wir, als wir die Titrationen in einer Glasschale vornahmen, in der sich besser — wie Nietzki zeigt — der Endpunkt erkennen läßt.

Ist der Endpunkt erreicht, so tut man gut, sich zu überzeugen, ob die Fällung vollkommen ist. Man filtriert den Niederschlag ab und fügt zu der klaren Lösung noch ein paar Tropfen Jodkaliumlösung; diese sollen keine merkliche Trübung erzeugen; ist dies noch der Fall, so wiederholt man am besten die Titration mit neuer Substanz.

Damit der Niederschlag von Thallojodid sich gut und rasch zusammenballt und die klare Lösung sich leicht abfiltrieren läßt, ist es zweckmäßig, tüchtig umzuschütteln.

Die Beobachtung des Endpunktes in noch verdünnteren Lösungen von Thallium ist noch schwerer; in diesem Falle ballt sich der Niederschlag beim Schütteln nicht gut zusammen, und die Lösung erscheint trübe.

Nach alledem erfordert die Titration des Thalliums auf diese Weise große Uebung, und übereinstimmende Resultate sind nicht leicht zu erhalten.

Nr.	Angewandte Menge Tl_2SO_4 g	Verbrauch an KJ-Lösung (1 ccm = 0.01 g Tl) ccm	Thallium		Differenz	Fehler g Tl in 100 g Tl_2SO_4
			berechnet	gefunden		
1.	0.1045	8.50	0.0846	0.0850	0.0004	0.4
2.	0.2090	17.10	0.1692	0.1710	0.0018	0.9
3.	0.2090	17.00	0.1692	0.1700	0.0008	0.4

Mit noch verdünnteren Lösungen von Thallium (weniger als 0,5% Tl) machten wir auch — wie Nietzki es empfiehlt — den Versuch mit überschüssiger Jodkaliumlösung zu fällen, den Niederschlag mit konzentrierter Schwefelsäure abzudampfen bis zur Austreibung des Jods, und die durch wenig Wasser erhaltene Lösung wieder mit Jodkaliumlösung zu titrieren. Der Endpunkt ist auch in diesem Falle nicht gut zu erkennen, wie sich aus den folgenden Zahlen ersehen läßt.

Nr.	Angewandte Menge Tl_2SO_4 g	Verbrauch an KJ-Lösung (1 ccm = 0.01 g Tl) ccm	Thallium		Differenz
			berechnet	gefunden	
4.	0.1249	9.58	0.1011	0.0958	0.0053
5.	0.1249	9.55	0.1011	0.0955	0.0056

Bestimmung des Thalliums durch Fällen mit überschüssiger Jodkaliumlösung und Bestimmung des Jodkaliumüberschusses.

Folgende Lösungen wurden angewendet:

1. Jodkaliumlösung, von welcher 1 ccm 0.01 g Thallium entspricht. Man löst 8,138 g reines, trockenes Jodkalium in 1 Liter Wasser. 2. Thiosulfatlösung, von welcher ungefähr 1 ccm 0,5 ccm der angegebenen Jodkaliumlösung entspricht. Die Lösung läßt man eine Woche lang stehen, und bestimmt dann ihren genauen Titer mit der Jodkaliumlösung nach der Methode von Fresenius.[1] 3. Salpetrige Säure-Lösung. Man erhält diese, Einleiten von Salpetrigesäure-Dämpfen in abgekühlte konzentrierte Schwefelsäure bis zu deren Sättigung.

In die Thalliumlösung, die sich in einem großen Erlenmeyer befindet, läßt man allmählich, unter tüchtigem Umschütteln, aus einer Bürette die Jodkaliumlösung tropfen. Anfänglich erscheint der Niederschlag von Thalliumjodür sehr fein verteilt in der Lösung und orange gefärbt; er wird aber umso deutlicher, je vollständiger die Fällung wird. Kurz bevor die Fällung vollständig geworden ist, d. h., wenn die einfallenden Tropfen der Jodkaliumlösung nur noch eine schwache Trübung erzeugen, empfiehlt es sich tüchtig umzuschütteln.

Eine solche Vortitration zeigt ungefähr an, wieviel Thallium die Probe enthält. (Vgl. Methode von Nietzki.) Ist diese Vortitration beendet, so fügt man noch 10 ccm Jodkaliumlösung hinzu, schüttelt um, läßt den Niederschlag einige Zeit stehen, bis die überstehende wässerige Lösung ganz klar erscheint, filtriert durch ein Faltenfilter und wäscht den Niederschlag einmal mit wenig Wasser.

In dem Filtrat wird der Jodkaliumüberschuß nach der Methode von Fresenius[1] bestimmt. Zum Filtrat gibt man einige Tropfen Salpetrigesäurelösung, um das Jod des überschüssigen Jodkaliums in Freiheit zu setzen, fügt Schwefelkohlenstoff zu,

---

1) Einleitung zur quantitativen chem. Analyse, VI. Aufl. 1, 482.

schüttelt um, und titriert nach dem Auswaschen im Scheidetrichter das im Schwefelkohlenstoff gelöste Jod mit Thiosulfat.

Nr.	Angewandte Menge Tl_2SO_4 g	KJ-Lösung hinzugefügt (1 ccm = 0.01 g. Tl.) ccm	Verbrauch an $Na_2S_2O_3$-Lös. (1ccm = 1ccm KJ-Lösung) ccm	Thallium		Differenz	Fehler g Tl in 100 g Tl_2SO_4
				berechn.	gefunden		
6.	0.2499	30	9.80	0.2023	0.2020	0.0003	0.12
7.	0.2499	30	9.81	0.2023	0.2019	0.0004	0.16
8.	0.1453	20	8.31	0.1176	0.1169	0.0007	0.48
9.	0.1453	20	8.18	0.1176	0.1182	0.0006	0.41
10.	0.1250	20	9.87	0.1012	0.1013	0.0001	0.08
11.	0.1453	20	8.37	0.1176	0.1163	0.0013	0.89
12.	0.0582	10	5.36	0.0471	0.0464	0.0007	1.20
13.	0.0499	10	5.88	0.0404	0.0412	0.0008	1.60

Differenzen in den Resultaten können zum Teil bedingt sein durch die Neigung des Thalliumjodürs im kolloidalen Zustand in das Filtrat überzugehen. Dies bedingt einen zu hohen Verbrauch an Thiosulfat bei der Rücktitration, und daher einen zu niedrigen Wert für das Thallium. Andrerseits verflüchtigt sich mit dem leicht verdunstenden Schwefelkohlenstoff etwas Jod aus der Lösung, sodaß der Thiosulfatverbrauch bei der Rücktitration zu niedrig und dementsprechend der Thalliumwert zu hoch ausfällt.

Den ersten Fehler kann man verhindern, dadurch daß man beim Eintropfen der überschüssigen Jodkaliumlösung stark umschüttelt. Dadurch ballt sich der Thallojodid-Niederschlag gut zusammen und läßt sich besser filtrieren. Die Lösung erscheint ganz klar.

Bei Verwendung von Xylol als Jod-Lösungsmittel wird die Ursache des zweiten Fehlers ganz beseitigt; denn dieses Lösungsmittel ist so gut wie nicht flüchtig. Sein Gebrauch ist außerdem angenehmer als der des Schwefelkohlenstoffs, denn das Xylol besitzt nicht dessen unangenehmen Geruch, ist nicht giftig, und läßt sich auch leichter vom Wasser trennen.

Mit Xylol als Jod-Lösungsmittel erhielten wir folgende Resultate:

Nr.	Angewandte Menge Tl_2SO_4 g	KJ-Lösung hinzugefügt (1 ccm = 0.01 g. Tl.) ccm	Verbrauch an $Na_2S_2O_3$-Lös. (1ccm = 1ccm J-Lösung) ccm	Thallium berechn.	Thallium gefunden	Differenz	Fehler g Tl in 100 g Tl_2SO_4
14.	0.1239	15	4.96	0.1003	0.1004	0.0001	0.08
15.	0.1239	15	4.92	0.1003	0.1008	0.0005	0.40
16.	0.1239	15	4.93	0.1003	0.1007	0.0004	0.32
17.	0.1239	15	4.94	0.1003	0.1006	0.0003	0.24
18.	0.1239	15	4.93	0.1003	0.1007	0.0004	0.32
19.	0.1239	15	4.94	0.1003	0.1006	0.0003	0.24
20.	0.1442	15	3.34	0.1168	0.1166	0.0002	0.14
21.	0.2499	30	9.69	0.2023	0.2031	0.0008	0.32
22.	0.2499	30	9.88	0.2023	0.2012	0.0011	0.44

Der Farbenumschlag bei der Titration der Jodlösung in Xylol ist empfindlicher als die Entfärbung der Jodstärke. Das Xylol ist daher für solche Titrationen ebenso geeignet, wie das Benzol, das von B. M. Margosches[1] empfohlen worden ist.

Methode von W. Feit.

Gemessene Mengen Thallosalzlösungen werden mit Brom zu Thallisalzen oxydiert. Darauf wird das überschüssige Brom durch Kochen verjagt. Zu der oxydierten Lösung wird dann Jodkalium gegeben, und das ausgeschiedene Jod titriert man mit N/10 Thiosulfatlösung zurück.

$$Tl_2(SO_4)_3 + 6\,KJ = 2\,TlJ + 3\,K_2SO_4 + 4\,J$$

1) Z. anal. Chem. 44 (1905) 392.

Dabei erhält man meist zu niedrige Resultate, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Nr.	Angewandte Menge Tl_2SO_4 g	$N/_{10}Na_2S_2O_3$ hinzugegeben ccm	Verbrauch an $N/_{20}$ J-Lösg. ccm	Thallium		Differenz
				berechnet	gefunden	
23.	0.0991	10.021	5.966	0.0802	0.0770	0.0032
24.	0.0991	10.021	5.966	0.0802	0.0770	0.0032
25.	0.1982	21.044	12.032	0.1605	0.1536	0.0069
26.	0.1982	20.042	11.137	0.1605	0.1479	0.0126
27.	0.2478	25.052	12.827	0.2006	0.1905	0.0101
28.	0.2478	25.052	12.131	0.2006	0.1941	0.0065
29.	0.1453	15.025	9.876	0.1176	0.1031	0.0145
30.	0.1453	15.025	8.666	0.1176	0.1093	0.0083

Wir beseitigten diesen Fehler, indem wir eine ungefähr N/6 Brom-Lösung, die sich in einer Bürette befand, solange in die Thalliumoxydulsalzlösung fließen ließen, bis durch einen ganz geringen Überschuß von Brom eine Gelbfärbung der Thalliumlösung hervorgerufen wurde.[1]

Nachdem dieser Punkt erreicht war, konnte man, ohne vorher die Lösung kochen zu müssen, die Feit'sche Methode mit gutem Erfolge anwenden, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

Nr.	Angewandte Menge Tl_2SO_4 g	$N/_{10}Na_2S_2O_3$ hinzugegeben ccm	Verbrauch an $N/_{20}$ J-Lösg. ccm	Thallium		Differenz	Fehler g Tl in 100 g Tl_2SO_4
				berechn.	gefunden		
31.	0.0991	11.023	6.364	0.0802	0.0801	0.0001	0.10
32.	0.0991	11.023	6.401	0.0802	0.0800	0.0002	0.20
33.	0.1982	20.042	8.631	0.1605	0.1607	0.0002	0.10
34.	0.1982	20.042	8.75	0.1605	0.1601	0.0004	0.20
35.	0.1982	20.042	8.74	0.1605	0.1602	0.0003	0.15

1) Vgl. Titration nach K. Sponholz, Z. anal. Chem. 31, 519 (1892).

2. Oxydimetrische Methoden.

Mit Kaliumpermanganat.

Methode von Ed. Willm.

Zur Titration der Thallosalze, wurde eine N/20 Kaliumpermanganat-Lösung bereitet.

Für die oxydimetrische Titration von Thallisalzen, muß die Permanganatlösung auf Thallosulfat, das sich leicht rein erhalten läßt, eingestellt werden.

Permanganatlösungen, die auf Natriumoxalatlösungen eingestellt sind, liefern in der Regel zu niedrige Werte.

Stellt man nämlich die auf Thallosulfat eingestellte Kaliumpermanganatlösung mit Natriumoxalat ein, und berechnet dann die Menge des Thalliums, die einem Kubikcentimeter entspricht, so ergibt sich der Betrag von 0,005109 g Thallium für den ccm, gegenüber 0,005276 g Thallium bei direkter Einstellung auf Thalliumsulfat; also bei jedem ccm eine Differenz von 0,000167 g Thallium.

Nr.	Angewandte Menge Tl_2SO_4 g	$KMnO_4$-Lösg. verbraucht (1 ccm = 0.005276 g Tl) ccm	Thallium		Differenz	Fehler g Tl in 100 g Tl_2SO_4
			berechnet	gefunden		
36.	0.1257	19.5	0.1018	0.1029	0.0011	0.87
37.	0.1257	19.3	0.1018	0.1018	0.0000	0.00
38.	0.1453	22.3	0.1176	0.1177	0.0001	0.06
39.	0.1453	22.28	0.1176	0.1176	0.0000	0.00
40.	0.2501	38.4	0.2025	0.2026	0.0001	0.04
41.	0.2501	38.53	0.2025	0.2033	0.0008	0.32

Niedrige Temperaturen üben auf die Titration keinen Einfluß, da Titrationen bei 70°—75° die gleichen Werte gaben wie Versuche bei Zimmertemperatur.

Mit Bromwasser.

Methode von K. Sponholz.

Der Titer unseres Bromwassers wurde durch Hinzufügung überschüssiger Jodkaliumlösung und darauf folgender Be-

stimmung des frei gewordenen Jods durch N/10 Thiosulfatlösung ermittelt.

Die Titerbestimmung wurde immer unmittelbar vor und nach zwei schnell verlaufenden Titrationen ausgeführt, und der Mittelwert beider Bestimmungen wurde als Titer des Bromwassers für die Berechnung des Thalliums angenommen. Bei einiger Übung lassen sich diese Titrationen so schnell ausführen, daß die Werte des Bromfaktors sich in dieser kurzen Zeit nur sehr wenig ändern.

Der Eintritt der Gelbfärbung beim Titrieren des Thalliums mit Bromwasser ist nicht ganz scharf festzustellen; wir bedienten uns einer schwarzen Unterlage, um das Auftreten der Färbung besser beobachten zu können.

Nr.	Angewandte Menge Tl_2SO_4 g	$N/_{10}$ Br.-Wasser verbraucht ccm	Thallium		Differenz	Fehler g Tl in 100 g Tl_2SO_4
			berechnet	gefunden		
42.	0.0991	7.750	0.0802	0.0792	0.0010	1.01
43.	0.0991	7.782	0.0802	0.0795	0.0007	0.71
44	0.1982	15.741	0.1605	0.1609	0.0004	0.20
45.	0.1982	15.721	0.1605	0.1607	0.0002	0.10
46.	0.1982	15.695	0.1605	0.1604	0.0001	0.05
47.	0.1486	11.694	0.1203	0.1195	0.0008	0.54
48.	0.1486	11.720	0.1203	0.1198	0.0005	0.34

2 Atom Br entsprechen 1 Atom Tl.

Mit Ferricyankalium.

Methode von Browning und Palmer.

Aus einer Bürette wurden bestimmte Mengen einer Thallosulfatlösung abgemessen und diese auf 100 ccm verdünnt. Dann wurde Ferricyankaliumlösung im Überschuß und Kalilauge hinzugefügt, bis das braune Thallihydroxyd ausgefällt war. Der Niederschlag wurde dann auf Asbest filtriert und ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure angesäuert und darauf mit Permanganatlösung titriert.

Die Reaktionen verlaufen im Sinne der Gleichungen:

1) $Tl_2O + 4\,K_3Fe\,Cy_6 + 4\,KOH = Tl_2O_3 + 4\,K_4FeCy_6 + 2H_2O$

2) $5\,K_4FeCy_6 + KMnO_4 + 4\,H_2SO_4 = 5\,K_3FeCy_6 + 3\,K_2SO_4 + MnSO_4 + 4\,H_2O$

Für die Permanganatmenge, welche verbraucht wird, um die bei der Bestimmung reduzierte Ferricyankaliumlösung wieder zu oxydieren, wurde, wie Browning und Palmer empfehlen, eine Korrektur angebracht, die dem Umstand Rechnung trägt, daß zur Erreichung des Umschlages ein kleiner Überschuß von Permanganatlösung erforderlich ist. Der Umschlag ist undeutlich und am besten auf einer weißen Unterlage zu erkennen.

Nr.	Angewandte Menge Tl_2SO_4 g	Verbrauch an $N/_{10}$ $KMnO_4$ ccm	Thallium		Differenz	Fehler g Tl in 100 g Tl_2SO_4
			berechnet	gefunden		
49.	0.0994	7.78	0.0805	0.0795	0.0010	1.10
50.	0.0994	7.956	0.0805	0.0813	0.0008	0.80
51.	0.0994	7.956	0.0805	0.0813	0.0008	0.80
52.	0.1988	15.826	0.1610	0.1617	0.0007	0.35
53.	0.1988	15 85	0.1610	0.1620	0.0010	0.50
54.	0.2501	19.70	0.2025	0.2013	0.0012	0.48
55.	0.2501	19.88	0.2025	0.2032	0.0007	0.28

1 ccm $N/_{10}$ $KMnO_4 = 0.01022$ g. Tl.

Mit Kaliumbichromat.

Methode von Browning und Hutchins.

Die Thalliumlösung wurde auf 70°—80° erwärmt, mit einigen Kubikcentimetern Ammoniumcarbonat- oder Kaliumcarbonatlösung versetzt und bei dieser Temperatur mit überschüssiger N/10 Kaliumbichromatlösung gefällt. Man muß, während dieser Fällung tüchtig umschütteln, damit sich der Niederschlag gut zusammenballt, sodaß die gelbe Flüssigkeit ganz klar erscheint. Die Lösung wurde stehen gelassen, bis sie kalt und klar geworden war, darauf wurde der Niederschlag von Thallium-

chromat in einem gut präparierten Goochtiegel abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen.

Das Filtrat wurde dann mit einigen Kubikcentimetern verdünnter Salzsäure und mit etwa 1 g Jodkalium versetzt, geschüttelt und einige Zeit im zugestopften Erlenmeyer stehen gelassen; nach etwa 5—7 Minuten wurde die Lösung, nach Zusatz von Stärkelösung, mit N/10 Natriumthiosulfat titriert.

Die Reaktionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:

1) $2\,Tl_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2\,Tl_2CrO_4 + 2\,KH\,SO_4$
2) $K_2Cr_2O_7 + 6\,KJ + 14\,HCl = 2\,Cr\,Cl_3 + 8\,KCl + 7\,H_2O + 6J$
3) $6\,Na_2S_2O_3 + 3\,J_2 = 6\,NaJ + 3\,Na_2S_4O_6$.

1 ccm N/10 $K_2Cr_2O_7$-Lösung entspricht hiernach 0,01363 g Tl.

Nr.	Angewandte Menge Tl_2SO_4 g	$N/_{10}K_2Cr_2O_8$ hinzugegeben ccm	Verbrauch an $N/_{10}Na_2S_2O_3$ ccm	Thallium		Differenz	Fehler g Tl in 100 g Tl_2SO_4
				berechn.	gefunden		
56.	0.1978	18	6.15	0.1602	0.1615	0.0013	0.66
57.	0.1978	18	6.12	0.1602	0.1619	0.0017	0.86
58.	0.2485	20	5.25	0.2012	0.2010	0.0002	0.08
59.	0.2485	20	5.11	0.2012	0.2030	0.0018	0.72
60.	0.1493	18	9.16	0.1209	0.1205	0.0004	0.27
61.	0.1493	18	9.15	0.1209	0.1206	0.0004	0.20

1 ccm $N/_{10}$ $K_2Cr_2O_7 = 0.01363$ g. Tl.

Bei einer anderen Versuchsreihe fällte man in gleicher Weise das Thallium aus; füllte, nach Rupp und Zimmer,[1] die Fällung im Messkolben auf, und titrierte in aliquoten Teilen des Filtrates den Überschuß des Chromates zurück.

Die Fällung des Chromates erfolgt am besten bei einer Temperatur von 60°—70° und unter Zusatz von gefälltem Calciumcarbonat, das das Absetzen des Niederschlages beschleunigt und die Filtration erleichtert.

1) Z. anorg. Chem. 33 (1902) 156; C. B. 1903, I, 199; J. B. 1902, 547.

Nr.	Angewandte Menge Tl_2SO_4 g	N/10 $K_2Cr_2O_7$ hinzugegeben ccm	Aufgefüllt auf ccm	Von d. Lösung genommen ccm	Verbrauch an N/20 $Na_2S_2O_3$ ccm	Thallium ber.	Thallium gef.	Mittelwert Tl gefunden	Differenz	Fehler g Tl in 100 g Tl_2SO_4
62.	0.1978	18	100	50	6.162	0.1602	0.1613	0.1608	0.0006	0.30
				25	3. 12		0.1603			
63.	0.2485	25	100	50	10.203	0.2012	0.2017	0.2020	0.0008	0.32
				25	5.076		0.2024			
64.	0.1493	18	100	50	9.147	0.1209	0.1207	0.1207	0.0002	0.13
				25	4.574		0.1207			

Die Cobaltinitritmethode.

Das Thallium wurde mit einer Lösung von Natriumkobaltinitrit gefällt, die nach der von C. V. Garola und Braun[1] angegebenen Vorschrift hergestellt war.

Dieses Reagens besteht aus zwei Lösungen:

1) 28.6 g Cobaltonitrat und 50 ccm Eisessig aufgefüllt mit Wasser auf 500 ccm.

2) von 180 g Natriumnitrit in 500 ccm Wasser.

Zur Fällung von etwa 0,250 g Thallium sind ungefähr 40 ccm einer aus gleichen Teilen dieser beiden Lösungen hergestellten Mischung erforderlich, sodaß die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit, infolge des großen Überschusses von Fällungsmitteln, dunkelbraun erscheint.

Zuerst erfolgte die Fällung bei Zimmertemperatur; der sich bildende, quantitativ gefällte, orange-rote, sehr fein verteilte Niederschlag wurde über Nacht stehen gelassen, am nächsten Tage durch einen Goochtiegel dreimal mit eisessighaltigem Wasser dekantiert, darauf filtriert und dann noch 2—3 mal mit 80%igem Alkohol gewaschen. Nach dem Waschen trocknete man den Niederschlag bis zur Gewichtskonstanz, ungefähr 2 Stunden, bei 100—110° im Trockenschrank; die Temperatur soll nicht über 115° steigen, denn

1) A des Falsifications, 10, 572, 75 (1917); C. B. 1918, I, 1118.

bei höherer Temperatur zersetzt sich die Kobaltthallium-Verbindung; sie wird dunkel unter Bildung von Oxyden der Metalle und unter Entwicklung von Stickstoffoxyden.

Nr.	Angewandte Menge Tl_2SO_4 g	Entsprechend g Tl	Co-Tl Niederschlag gewogen g	Berechnete Menge $Tl_3Co(NO_2)_6$	Berechnete Menge $NaTl_2Co(NO_2)_6$
65.	0.1986	0.1608	0.3018	0.2487	0.3016
66.	0.1986	0.1608	0.3025	0.2487	0.3016
67.	0.1986	0.1608	0.3020	0.2487	0.3016

Mol. Gew. $Tl_3Co(NO_2)_6 = 948.218$
Mol. Gew. $NaTl_2Co(NO_2)_6 = 766.818$

Wie man aus den Zahlen ersieht, entspricht das Gewicht des gewonnenen Kobaltthallium-Niederschlages nicht der berechneten Menge des Trithalliumcobalitinitrits $Tl_3Co(NO_2)_6$, sondern eher der des eines Natrium-Dithalliumcobaltinitrits $NaTl_2Co(NO_2)_6$.

Bestimmung des Natriums in dem Tl-Co-Niederschlag.

Man glühte den in dem Goochtiegel enthaltenen und gewogenen Kobaltthallium-Niederschlag mit der heißesten Flamme eines Bunsenbrenners. Dadurch verwandelte sich, sowohl das Kobalt wie das Thallium, in die entsprechenden Oxyde, das Natrium aber in Natriumnitrit; dabei entwickelten sich Stickstoffoxyde, und die Verbindung färbte sich schwarz.

Es wurde dann das Natriumsalz mit heißem Wasser ausgelaugt; die Oxyde der anderen Metalle blieben ungelöst auf dem Filter zurück, wovon man sich leicht durch Behandlung der abfließenden Flüssigkeit mit Schwefelammonium überzeugen konnte.

Die Natriumsalzlösung wurde bis zur Trockne verdampft, und das Natrium als Sulfat gewogen.

Nr.	Angewandte Menge Tl-Co-Niederschlag g	Na gefunden (als Na_2SO_4 gewogen)	Gefunden Na Prozent	Berechnet Na Prozent für $NaTl_2Co(NO_2)_6$
68.	0.3228	0.0088	2.73	3.00
69.	0.3230	0.0089	2.75	3.00
70.	0.3266	0.0103	3.15	3.00
71.	0.3248	0.0096	2.96	3.00

Zur Bestätigung wurden noch zwei Natriumbestimmungen auf anderem Wege durchgeführt. Man beseitigte das Thallium und das Cobalt durch Schwefelammonium und bestimmte im Filtrat das Natrium als Sulfat.

Die Ergebnisse der Analyse waren die folgenden:

Nr	Angewandte Menge Tl-Co-Niederschlag g	Na gefunden (als Na_2SO_4 gewogen)	Gefunden Na Prozent	Berechnet Na Prozent für $NaTl_2Co(NO_2)_6$
72.	0.3250	0.0102	3.14	3.00
73.	0.2432	0.0065	2.67	3.00

Danach bestand kein Zweifel mehr, daß der mit dem Cobalt-Reagens aus der Thalliumlösung gefällte Niederschlag der Formel des Natrium-Dithalliumcobaltinitrits, $NaTl_2Co(NO_2)_6$, entspricht.

A) Gravimetrische Bestimmung des Thalliums als $NaTl_2Co(NO_2)_6$.

a) Fällung bei Zimmertemperatur.

Das Thallium wurde bei Zimmertemperatur mit dem Cobaltreagens unter den bei der ersten Bestimmung angegebenen Bedingungen gefällt.

Die Resultate der Analyse waren die folgenden:

Nr.	Angewandte Menge Tl_2SO_4 g	Gewogen $Na_2TlCo(NO_2)_6$ g	Thallium ber.	Thallium gef.	Differenz	Fehler g Tl in 100 g Tl_2SO_4
74.	0.1986	0.3040	0.1608	0.1621	0.0013	0.65
75.	„	0.3018	„	0.1609	0.0001	0.50
76.	„	0.3016	„	0.1608	0.0000	0.00
77.	„	0.2982	„	0.1590	0.0018	0.91
78.	„	0.3042	„	0.1622	0.0014	0.70
79.	„	0.2990	„	0.1594	0.0014	0.70
80.	0.2124	0.3228	0.1720	0.1721	0.0001	0.05
81.	„	0.3202	„	0.1707	0.0013	0.61
82.	„	0.3230	„	0.1722	0.0002	0.09
83.	„	0.3266	„	0.1741	0.0021	0.99
84.	„	0.3350	„	0.1733	0.0013	0.61
85.	„	0.3248	„	0.1732	0.0012	0.56
86.	„	0.3256	„	0.1736	0.0016	0.75
87.	„	0.3226	„	0.1720	0.0000	0.00
88.	„	0.3260	„	0.1738	0.0018	0.85

b) Fällung bei 80°.

Wenn man das Thallium, mit dem Cobaltreagens, bei einer Temperatur von 80° fällte, so ergab sich ein schön scharlachroter Niederschlag, der weder fein verteilt war, noch an der Wand des Glasgefäßes festhaftete. Die folgende Tabelle zeigt die Resultate:

Nr.	Angewandte Menge Tl_2SO_4	Gewicht $NaTl_2Co(NO_2)_6$ g	Thallium berechnet	Thallium gefunden	Differenz	Fehler g Tl in Tl_2SO_4
89.	0.2124	0.3250	0.1720	0.1733	0 0013	0.61
90.	0.2124	0.3206	0.1720	0.1709	0.0011	0.52
91.	0.2124	0.3242	0.1720	0.1728	0.0008	0.38
92.	0.1992	0.3048	0.1613	0.1625	0.0012	0.60
93.	0.1992	0.3040	0.1613	0.1621	0.0008	0.40
94.	0.1992	0.3010	0.1613	0.1605	0.0008	0.40
95.	0.1593	0.2432	0.1290	0.1296	0.0006	0.38
96.	0.1593	0.2422	0.1290	0.1291	0.0001	0.06

Fällung des Thalliums mit reinem Kobaltinatriumnitrit in wässeriger Lösung.

Damit die gesamte Thalliummenge ausgefällt wurde, mußte man einen sehr großen Überschuß des Reagenses anwenden.

Bei einer Menge von ca. 0.150 g Thallium gebrauchten wir 20 ccm des in folgender Weise bereiteten Reagenses:

6 g $Na_3Co(NO_2)_6$,
60 ccm Wasser und
12 ccm Eisessig.

Die Fällung wurde bei 80° ausgeführt, der dunkelrote Niederschlag über Nacht stehen gelassen und dann in der vorher erwähnten Weise weiter behandelt. Auf diese Art erhielten wir keine konstanten Mengen Niederschlag, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Nr.	g Tl angewendet	g Tl-Co-Niederschlag
97.	0.1607	0.2698
98.	„	0.2676
99.	„	0.2762

B) Volumetrische Bestimmung des Thalliums in dem Kobaltthallium-Niederschlag.

Der Niederschlag von $NaTl_2Co(NO_2)_6$ wurde mit verdünnter Natronlauge gekocht und das abgeschiedene schwarze Kobalttrihydroxyd dann abfiltriert. Nachdem das Filtrat in einem graduierten Kolben mit Wasser auf 100 ccm verdünnt worden war, ließen wir die so bereitete Lösung aus einer Bürette in eine auf 70—80° erhitzte Permanganat-Lösung von bekanntem Gehalte fließen, bis Entfärbung eintrat.

Nach den Gleichungen:

$$NaTl_2Co(NO_2)_6 + 3\,NaOH = Co(OH)_3 + 4\,NaNO_2 + 2\,TlNO_2$$
$$4\,NaNO_2 + 2\,TlNO_2 + 6\,O = 4\,NaNO_3 + 2\,TlNO_3$$
$$2\,TlNO_3 + 4\,HNO_3 + 2\,O = 2\,Tl(NO_3)_3 + 2\,H_2O$$

sind also 8 Atome Sauerstoff erforderlich, um das ganze Thallium (2 Atome) des Cobalt-Niederschlages zur Reaktion zu bringen. 1 ccm einer N/10 Permanganat-Lösung entspricht folglich 0,002555 g Tl.

Die Werte wichen von den berechneten ab, sodaß die titrimetrische Bestimmung des Niederschlages unzuverlässig ist. Folgende Tabelle zeigt dies:

Nr.	Angewandte Menge Tl_2SO_4 g	N/10 $KMnO_4$ ccm	Verbrauch an Tl-Lösung ccm	Mittelwert ccm	Thallium ber.	Thallium gef.	Differenz
100.	0.2062 (aufgefüllt auf 100 ccm)	10.155 „	17.15 17.14	17.145	0.1670	0.1513	0.0157
101.	„	„ „	16.45 16.50	16.475	„	0.1575	0.0095
102.	„	„ „	16 90 16.96	16.93	„	0.1533	0.0137
103.	0.1031 (aufgefüllt auf 100 ccm)	„ „	33.64 33.80	33.72	0.0835	0.0769	0.0066
104.	„	„ „	33.20 33.13	33.165	„	0.0782	0.0053
105.	0.1546 (aufgefüllt auf 100 ccm)	„ „	22.50 22.56	22.53	0.1252	0.1152	0.0100
106.	„	„ „	22.60 22.65	22.625	„	0.1147	0.0105

1 ccm N/10 $KMnO_4$ = 0.002555 g Tl.

Gasvolumetrisches Verfahren.

Man bringt die Thalliumsalzlösung in ein 100 ccm fassendes Glaskölbchen mit weitem Halse, das mit einem Gummistopfen und einem Bunsenschen Ventil versehen ist, und fügt reine Magnesiumspäne in kleinem Überschuß hinzu. Alsbald fängt eine regelmäßige Wasserstoffentwicklung

an, und gleichzeitig wird schwammiges, graues Thallium auf dem Magnesium abgeschieden. Die Lösung wird solange gekocht, bis eine Probe derselben mit Schwefelammonium keinen Niederschlag mehr gibt. Dann fügt man eine reichliche Menge verdünnter Ammoniumchloridlösung hinzu, sodaß die Flüssigkeit bis nahe an den Rand des Gummistopfens reicht, mit dem man sofort gut verschließt. Man schüttelt dann die Flüssigkeit und läßt sie stehen. Eine kräftige Wasserstoffentwicklung erfolgt sofort unter Lösung des Magnesiums. Um die Reaktion zu beschleunigen, kann man das Ganze über kleiner Flamme erwärmen.

Da beim längeren Erhitzen mit dem gebildeteten Magnesiumchlorid das Thallium etwas angegriffen werden kann, dekantiert man, sobald das Magnesium ganz verschwunden ist und sich keine Gasentwicklung mehr feststellen läßt, die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Metall ab. Damit jedoch das Thallium nicht mit der Luft in Berührung kommt, läßt man etwas der wässrigen Flüssigkeit darüber stehen, und wäscht das Metall mit ausgekochtem Wassser 3—4 mal so schnell wie möglich hintereinander.

Nach dieser Waschung ist das Wasser über dem Thallium fast frei von Salzen. Nun wird das Kölbchen, das halb gefüllt sein soll, mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den ein Ein- und ein Ableitungsrohr hindurchführen. Das erstere ist durch einen Gummischlauch mit einem Kohlendioxyd-Entwicklungsapparat verbunden; das letztere steht mit einem Azotometer, das 30 %ige Kalilauge enthält, in Verbindung; durch die dritte Bohrung führt ein Tropftrichter (Fig. 1).

Das Einleitungsrohr a, sowie das Rohr des Tropftrichters b, die beide an ihrem unteren Ende eine nach oben gebogene Spitze haben, sollen tief in die Flüssigkeit im Kölbchen A hineintauchen, während das Ableitungsrohr c dagegen gleich am unteren Rand des Gummitopfens enden muß.

Selbstverständlich ist es nötig, vor der Ausführung der Analyse, das Tropftrichterrohr vollkommen mit Wasser zu

füllen. Der Trichterbehälter enthält konzentrierte Salzsäure.

Wenn die ganze Apparatur gut verbunden ist, erhitzt man das Kölbchen so lange, bis die darin befindliche Luft vertrieben ist und der Wasserdampf sich mit knatterndem Geräusch in der Kalilauge des Azotometers kondensiert. Jetzt verkleinert man die Flamme und läßt die Flüssigkeit im Kölbchen etwas erkalten; gleichzeitig wird ein langsamer Kohlendioxyd-Strom eingeleitet, damit nicht die Kalilauge aus dem Azotometer in das Kölbchen A hinübertritt.

Zur Entwicklung des Kohlendioxyds benutzt man am besten den von W. Strecker[1] (siehe Figur) bei der Bestimmung von Nitraten und Nitriten angegebenen Kohlendioxyd-Entwicklungsapparat.

Dann füllt man das Azometer mit der Kalilauge in der gewohnten Weise, und arbeitet im übrigen mit diesem Apparat so, wie bei einer Dumas'schen Stickstoffbestimmung.

Man schließt den Hahn des Kohlendioxyd-Apparates, läßt einige Kubikzentimeter Salzsäure aus dem Trichter in das Kölbchen fließen und schüttelt dieses um. Es beginnt eine regelmäßige Wasserstoffentwicklung. Der Wasserstoff wird in dem Azotometer aufgefangen.

Wenn das ganze Thallium gelöst ist und die Gasentwicklung aufgehört hat, vergrößert man wieder die Flamme, so daß die Flüssigkeit ins Sieden gerät und die Wasserdämpfe den im Kolben befindlichen Wasserstoff in das Azotometer überführen. Wenn nur noch Wasserdampf übergeht, ist die Bestimmung, die im ganzen selten über 20 Minuten dauert, beendet; man schließt den Hahn e und trennt das Azotometer von dem Kölbchen.

Die Wasserstoffmenge im Azotometer wird über Wasser in einem Eudiometer gemessen, und nach der Gleichung:

$$2\,Tl + 2\,HCl = 2\,TlCl + H_2$$

das Thallium berechnet.

1) B. 51, 1, 997.

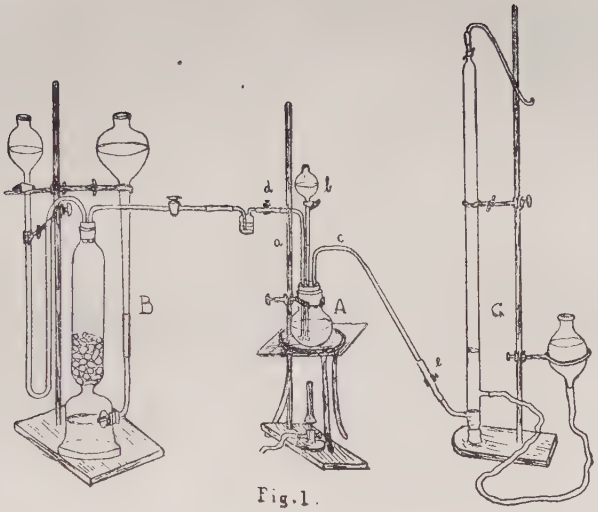

Fig. 1.

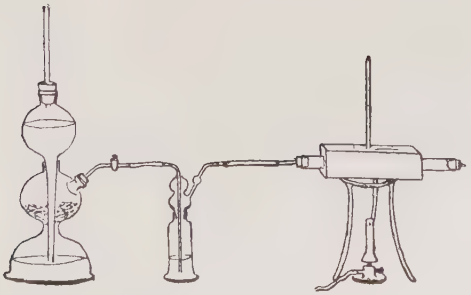

Fig. 2.

Die Ergebnisse einer Reihe von Analysen zeigt die folgende Tabelle:

Nr.	Angewandte Menge Tl_2SO_4 g	ccm H gemessen	t°	p mm	Thallium ber.	Thallium gef.	Differenz	Fehler g Tl in 100 g Tl_2SO_4
107.	0.2297	11.52	18	745	0.1860	0.1863	0.0003	0.13
108.	„	11.55	18	745	„	0.1867	0.0007	0.30
109.	„	11.50	18	745	„	0.1859	0.0001	0.04
110.	0.2876	14.28	16	745	0.2329	0.2334	0.0005	0.17
111.	„	14.30	16	745	„	0.2337	0.0008	0.28
112.	„	14.31	16	745	„	0.2339	0.0010	0.35
113.	0.1723	8.52	15	745	0.1395	0 1401	0.0006	0.35
114.	„	8.60	15	745	„	0.1415	0.0020	1.16
115.	0 4000	20.30	19	741	0.3239	0.3243	0.0004	0.10
116.	„	20.40	19	741	„	0.3259	0.0020	0.50
117.	„	20.15	17	748	„	0.3287	0.0048	1.20

Selbstverständlich muß die ganze Analyse sehr vorsichtig ausgeführt werden; denn schon kleine Fehler beim Arbeiten oder beim Ablesen des Wasserstoffvolumens ergeben, infolge des großen Atomgewichtes des Thalliums im Vergleich zum Wasserstoff, bedeutende Fehler bei der Thalliumberechnung.

Es ist empfehlenswert, so wenig Kohlendioxyd wie möglich in den Apparat einzuleiten, da selbst minimale Luftmengen, die aus dem Kohlendioxyd schwer zu beseitigen sind, bedeutende Fehler verursachen. Das Kohlendioxydgas soll nur dazu dienen, die Druckunterschiede auszugleichen, damit ein Übertritt von Kalilauge aus dem Azotometer in das Kölbchen verhindert wird.

Um zu prüfen, ob dieselbe Methode bei Thalliumoxydsalzen brauchbar sei, verfuhr man in folgender Weise:

Eine Lösung von Thallosulfat und der berechneten Menge Schwefelsäure wurde mit verdünntem Bromwasser in geringem Überschuß oxydiert, und das überschüssige Brom darauf durch Erhitzen vertrieben.

Die so erhaltene schwach gelbe Lösung von Thallisulfat wurde mit Magnesiumspänen versetzt; sofort setzte eine Wasserstoffentwicklung ein, die bis zum Verbrauch der kleinen überschüssigen Schwefelsäuremenge besonders stark war; danach reagierte die Flüssigkeit neutral. Die Lösung wurde dann farblos und die Wasserstoffentwicklung erfolgte langsamer; gleichzeitig schied sich schwammiges Thallium aus.

Nachdem man die Lösung 10—15 Minuten gekocht hatte, war das gesamte Thallium niedergeschlagen, und die klare Lösung zeigte mit Schwefelammon oder mit Jodkalium keine Reaktion mehr.

Es ist mithin möglich, auch Thalliumoxydsalze mit Hilfe dieser Methode zu analysieren.

Gravimetrische Bestimmung des Thalliums als Metall im Wasserstoffstrom.

Auch bei dieser Bestimmung schied man zunächst mit Magnesiummetall das Thallium metallisch ab, löste mit verdünntem Ammoniumchlorid das überschüssige Magnesium aus dem Niederschlag heraus und verfuhr bis dahin ganz in der gleichen Weise wie bei der gasvolumetrischen Bestimmungsmethode.

Der ausgeschiedene, metallische Thalliumschwamm wurde sorgfältig mit einem Glasstab zusammgedrückt und mit ausgekochtem Wasser durch Dekantation schnell gewaschen. Dann wurde dieser immer unter Wasser befindliche Schwamm mit Hilfe eines Nickelspatels vorsichtig herausgenommen und auf ein getrocknetes und gewogenes Porzellanschiffchen gebracht. Bei sorgfältiger Arbeit besteht keine Gefahr, Thallium zu verlieren.

In dem Glasrohr des unten skizzierten Apparates, durch das man einen Strom Wasserstoff aus einem Kipp'schen Apparat leitete, wurde das Schiffchen mit dem Thallium auf eine Temperatur von 200° — 210° erhitzt. Nach etwa

40 Minuten ließen wir es, ohne den Wasserstoffstrom zu unterbrechen, vollkommen erkalten, und wogen dann. Anstatt sich des Glasrohres mit dem Schiffchen zu bedienen, (siehe Fig. 2), kann man den Thalliumschwamm auch in einem Asbestrohr oder in einem Jenaer Filterrohr mit poröser Glasplatte im Wasserstoffstrom erhitzen.

Nr.	Angewandte Menge Tl_2SO_4 g	Schiffchen leer g	Schiffchen + Tl g	Thallium ber.	Thallium gef.	Differenz	Fehler g Tl in 100 g $TlSO_4$
118.	0.1423	4.6712	4.7858	0.1152	0.1146	0.0006	0 42
119.	„	4.3590	4.4746	„	0.1156	0.0004	0.28
120.	„	4.9654	5.0802	„	0.1148	0.0004	0.28
121.	„	4.6712	4.7860	„	0.1148	0.0004	0.28
122.	„	4.3586	4.4734	„	0.1148	0.0004	0 28
123.	„	4.9654	5.0818	„	0.1164	0.0012	0.84
124.	„	4.3588	4 4740	„	0.1152	0.0000	0 00
		Jenaer Rohr leer g	Jenaer Rohr +Tl g				
125.	„	4.2816	4.3970	„	0.1154	0.0002	0 14
126.	„	„	4.3972	„	0 1159	0.0004	0 28

Gravimetrische Bestimmung des Thalliums als Metall, mit Hilfe der Wood-Legierung.

Es wurde Wood'sches Metall von Kahlbaum in Form von Stangen [1] benutzt. Dieses Metall fängt ungefähr bei 68°—70° an zu schmelzen; nach der Legierung mit Thallium liegt, bei den in unseren Analysen angewandten Gewichtsverhältnissen, sein Schmelzpunkt nur einige Grade höher.

Man bringt von einer Woodmetallstange etw 2 g direkt über der Flamme zum Schmelzen und fängt die Tropfen in

1) Das Wood'sche Metall kann man sich auch selbst durch Zusammenschmelzen von 20 Teilen reinem Bi, 10 Teilen Pb, 5 Teilen Cd und 5 Teilen Sn herstellen. Um die Bildung von Oxyd zu verhindern, streut man während des Schmelzens etwas Salmiak darauf.

einem Kölbchen mit heißem Wasser auf. Das geschmolzene Metall wird dann durch Rühren mit einem dünnen Glasstab zu einem homogenen und glänzenden Regulus vereinigt. Durch vorsichtiges aber rasches Abkühlen durch einen Wasserstrahl oder durch Hineintauchen des Kölbchens in kaltes Wasser bringt man die Schmelze zum Erstarren. Man bekommt auf diese Weise ein Korn; dieses soll ganz glatt und metallisch glänzend sein. Es wird mit Alkohol und Äther gewaschen, durch einen Luftstrom getrocknet und dann gewogen.

Aus der Thalliumlösung wird das metallische Thallium, wie bei dem gasvolumetrischen Verfahren, mit Magnesium abgeschieden. Sobald das überschüssige Magnesium vollkommen gelöst ist, und die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, entfernt man den Stopfen des Kölbchens und läßt den getrockneten und gewogenen Wood'schen Metallregulus hineingleiten. Die Flüssigkeit soll noch so heiß sein, daß das Korn in ihr schmilzt. Durch Erwärmen über einer kleinen Flamme erhält man das Metall flüssig und bringt es, durch Neigen des Kölbchens, mit dem metallischen Thalliumschwamm in direkte Berührung.

Das Thallium wird leicht und schnell von dem geschmolzenen Woodmetall gelöst. Mit einem dünnen Glasstab rührt man die Schmelze gut um, damit die ganze Legierung vollkommen homogen wird und keine Luftblasen oder Wassertröpfchen eingeschlossen bleiben, was für das Gelingen der Bestimmung von wesentlicher Bedeutung ist.

Dann nimmt man vorsichtig, ohne umzuschütteln, das Kölbchen von der Flamme, taucht es vollständig in kaltes Wasser, oder gießt vorsichtig kaltes Wasser zu. Die Schmelze erstarrt hierbei zu einem homogenen, metallisch glänzenden glatten Korn, welches mit Alkohol und Äther gewaschen wird, durch einen Luftstrom getrocknet, und hierauf sofort gewogen wenden kann.

Die Gewichtszunahme des Metallregulus entspricht dann der Thalliummenge.

Nr.	Angewandte Menge $SlSO_4$ g	Wood'-sches Metall g	Wood'-sches Metall + Tl g	Thallium ber.	Thallium gef.	Differenz	Fehler g Tl in 100 g $TlSO_4$
127.	0 1668	3.3050	3.4410	0.1351	0.1360	0.0009	0.54
128.	„	3.4372	3.5734	„	0.1362	0.0011	0.66
129.	„	3.5272	3.6633	„	0.1361	0.0010	0.60
130.	„	2.2466	2.3810	„	0.1344	0 0007	0 42
131.	„	2.3730	2.5084	„	0.1354	0.0003	0.18
132.	„	2.6184	2.7528	„	0.1344	0.0007	0.42
133.	0.1565	1.9660	2.0914	0 1267	0.1254	0.0013	0.83
134.	„	3.4303	3.5568	„	0.1265	0.0002	0.13
135.	„	2.1656	2.2929	„	0.1273	0.0006	0.38
136.	„	2.0022	2.1300	„	0.1278	0.0011	0.70
137.	„	2.1281	2.2552	„	0.1271	0.0004	0.25
138.	0.2062	2.3658	2.5340	0 1670	0.1682	0 0012	0.58
139.	„	2.9560	3.1232	„	0.1674	0 0004	0.19
140.	„	2.8193	2.9863	„	0.1670	0.0000	0.00
141.	„	2.9572	3.1243	„	0.1671	0.0001	0.05
142.	0.3337	2.8050	3.0734	0.2702	0.2684	0.0018	0 54
143.	0.3130	2.7224	2.9756	0.2534	0.2532	0.0002	0.06

Trennung des Thalliums von anderen Metallen mit Hilfe des metallischen Magnesiums.

Trennung des Thalliums von Silber.

Die beiden Metalle wurden durch Magnesiumspäne aus den Lösungen ihrer Salze in metallischem Zustand quantitativ ausgeschieden.

Die Mischung von Thallium und Silber fiel nicht als ein zusammenhängender Schwamm, sondern die abgeschiedenen Metallteilchen schwebten in der Flüssigkeit umher, sodaß eine Waschung der Metalle durch Dekantation, ohne Verluste, nicht möglich war. Deswegen wandten wir bei der Bestimmung des Thalliums nicht das gasvolumetrische Verfahren an, obwohl dies in dieser Trennung das einfachste gewesen wäre; sondern wir lösten das Thallium mit verdünnter Schwefelsäure auf und bestimmten dann, nachdem das

metallische Silber abfiltriert worden war, das Thallium in dem Filtrat als Jodür. Das zurückbleibende Silber wurde im Filter gewaschen, geglüht und gewogen.

Nr.	Angewandte Menge Tl (als Tl_2SO_4 gewogen) g	Angewandte Menge Ag (als $AgNO_3$ gewonnen) g	TlJ gewogen g	Tl gefunden g	Ag gefunden g	Fehler Tl g	Fehler Ag g
144.	0.3169	0.1103	0.5124	0.3161	0.1102	0.0008	0.0001
145.	„	„	0.5120	0.3159	0.1105	0.0010	0.0002
146.	„	0.1942	0.5126	0 3162	0 1945	0.0007	0.0003
147.	„	„	0.5133	0.3167	0.1944	0.0002	0.0002
148.	0.1267	0.3885	0 2042	0.1260	0.3888	0.0007	0.0503
149.	„	„	0.2034	0.1255	0.3884	0.0012	0.0001

Trennung des Thalliums von Gold.

Gold, sowie Thallium wurden gleichfalls durch Magnesium quantitativ gefällt. Verdünnte Schwefelsäure löste das überschüssige Magnesium und das abgeschiedene Thallium unter Wasserstoffentwicklung auf, während das abgeschiedene Gold als solches unangegriffen blieb. Nach der Filtration wurde das Thallium als Jodür bestimmt; das zurückbleibende Gold wurde gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Nr.	Angewandte Menge Tl (als Tl_2SO_4 gewogen) g	Angewandte Menge Au (als $AuCl_3$ gewogen) g	TlJ gewogen g	Tl gefunden g	Au gefunden g	Fehler Tl g	Fehler Au g
150.	0.1267	0.0466	0.2044	0.1261	0.0469	0.0006	0.0003
151.	„	„	0.2049	0.1264	0.0465	0.0003	0.0001
152.	0.1152	0.0932	0.1866	0.1151	0.0930	0.0001	0.0002
153.	„	„	0.1862	0.1149	0.0930	0.0003	0.0002
154.	„	0.1398	0.1860	0.1148	0.1393	0.0004	0.0005
155.	„	„	8.1858	0.1147	0.1396	0.0005	0.0002

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Marburg vom Februar 1924 bis zum Juni 1925 angefertigt.

Ich möchte nicht versäumen, an dieser Stelle, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. W. Strecker,

für das äußerst liebenswürdige Entgegenkommen und die stete gütige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. von Auwers

danke ich aufrichtig für das immer bewiesene Wohlwollen; ferner bin ich den Herren Prof. Dr. Thiel und Prof. Dr. Claußen verbunden für die reichen Anregungen, die ich in ihren Vorlesungen und Übungen empfangen habe.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Praxedis de la Peña y de la Fuente, am 23. März 1901 in der Stadt Torreòn, Staat Coahuila, in Mèxico als Sohn des Farmers Praxedis de la Peña und seiner Ehefrau Altagracia de la Fuente de de la Peña.

Von meinem 7. bis zu meinem 12. Lebesjahr besuchte ich die Volksschule, zunächst in Lerdo (Staat Coahuila) und dann in Mèxico-Stadt. 1914 kam ich auf die „Preparatoria" (Gymnasium) zu Mèxico-Stadt, die nach bestandenem Examen 1918 verließ. Ich wurde dann bei der „Facultad Nacional de Ciencias Quimicas" in Mèxico-Stadt eingeschrieben und studierte dort 3 Jahre Chemie. 1921 erhielt ich ein Stipendium von der mexikanischen Regierung zur Fortsetzung meiner Studien in Deutschland. Vom 15. Okt. 1921 ab, besuchte ich die Universität Marburg.

Ich hörte Vorlesungen und nahm teil an den Praktika der Herren: Geh.-Rat Prof. Dr. v. Auwers, Prof. Dr. Strecker, Prof. Dr. Thiel, Prof. Dr. Claussen und Prof. Dr. Schaefer.

Das anorganische Verbandsexamen bestand ich am 16. März 1923, das organische am 11. Februar 1924.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1924 bis zum Juni 1925 im hiesigen chemischen Institut angefertigt.